

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-354865

(43) 公開日 平成4年(1992)12月9日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 14/32

7308-4K

14/48

8414-4K

H 0 1 L 21/203

M 8422-4M

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平3-129512

(22) 出願日

平成3年(1991)5月31日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

東京都千代田区永田町2丁目5番2号

(72) 発明者 山田 公

兵庫県姫路市新在家本町6丁目11-9

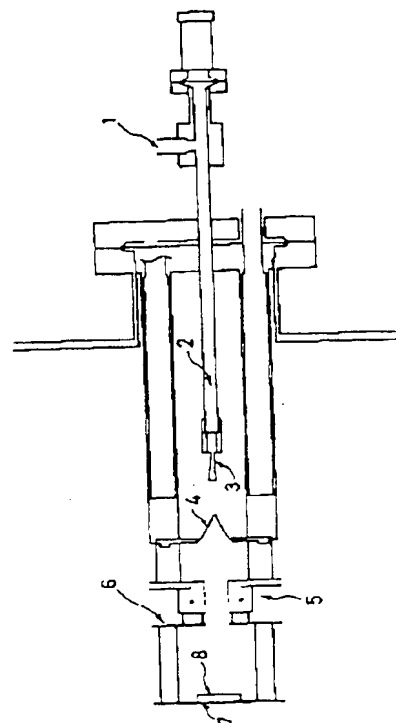
(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

(54) 【発明の名称】 超低速イオンビームによる表面処理方法

(57) 【要約】

【構成】 常温で気体状物質の塊状原子集団または分子集団クラスターを形成し、これに電子を浴びせて生成させたイオンを加速電圧によって加速して固体表面に照射する。

【効果】 表面の無損傷クリーニング、極めて浅い表面部のイオン注入、CVD等が可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 常温で気体状物質の塊状原子集団または分子集団であるクラスターを形成し、これに電子を浴びせて生成させたイオンを加速電圧によって加速して固体表面に照射することを特徴とする超低速イオンビームによる表面処理方法。

【請求項2】 固体表面の無損傷クリーニングを行う請求項1の表面処理方法。

【請求項3】 固体表面の浅い表層部にイオン注入を行う請求項1の表面処理方法。

【請求項4】 イオンがクラスターイオンからなる請求項1、2または3の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、超低速イオンビームによる表面処理方法に関するものである。さらに詳しくは、半導体、その他電子デバイス等の表面清浄化やその改質に有用な、常温で気体状物質のクラスターを用いての超低速イオンビームによる表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、半導体等の電子デバイスの表面清浄化や、イオン注入による表面改質、あるいは薄膜形成などを目的に各種の気相反応方法が開発され、たとえばスパッタリング、真空蒸着、CVD、イオンビーム蒸着などの方法が実用化されてきている。

【0003】しかしながら、これら従来の方法の場合には、対象とする固体表面の損傷、劣化等の好ましくない影響を避けることが難しく、高精度、高品質な電子デバイスの製造等にとって大きな課題となっていた。すなわち、たとえば、表面清浄化の方法としてArイオンなどの不活性ガスイオンを用いて固体表面に照射し、表面に吸着している不純物原子や酸化物をスパッタリングして清浄化する方法が知られている。しかしながら、この従来の方法の場合には、入射エネルギーが100eV以下ではイオン電流が極端に少なくなるため、入射エネルギーを数keVと高くしたイオンビームを利用しなければならなかった。そのため、固体表面に欠陥を発生させたり、あるいはArが表面に注入され不純物原子となるため、清浄な表面が得られない等の欠点があった。また、単原子や分子状のイオンを用いた固体表面へのイオン照射では、固体内部にイオンが注入されるため、極く浅い表面表層部のみの改質は困難であった。

【0004】このため、ULSI等の高度エレクトロニクスの発展へと向うための基盤技術として、イオンビームを用いながらも無損傷で固体表面を清浄化クリーニングし、あるいはまた、固体表面の極めて浅い表層部へのイオン注入を行うことができる新しいイオンビーム技術の実現が強く望まれていた。この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来のイオンビーム

技術の欠点を解消し、固体表面に欠陥のない無損傷表面清浄化クリーニングや、極めて浅い表層部のみにイオン注入層を形成することなどが可能となる新しいイオンビーム表面処理方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、常温で気体状物質の塊状原子集団または分子集団であるクラスターを形成し、これに電子を浴びせて生成させたイオンを加速電圧によって加速して固体表面に照射することを特徴とする超低速イオンビームによる表面処理方法を提供する。

【0006】また、この発明はクラスターイオンによって固体表面の無損傷クリーニングを行う方法や、2~10原子層程度の極めて浅い表面表層部のイオン注入を行うことをその具体的態様の一つとしてもいる。すなわち、この発明は、前記した通りの常温で気体状の物質、たとえば炭化物、酸化物、弗化物、塩化物、水素化物、硫化物、希ガス物質およびそれらの適度な割合での混合気体状の物質などを用い、これら物質のクラスターイオンを固体表面に超低速イオンビームとして照射することを特徴としている。この場合、クラスターは、通常数百個の原子によって構成されているのでたとえ印加電圧が1kVでもそれぞれの原子は、10eV以下の超低速イオンビームとして、照射される。

【0007】以下、実施例を示してさらに詳しくこの発明の超低速イオンビームによる表面処理方法について説明する。

【0008】

【実施例】添付した図面の図1は、この発明の超低速イオンビームによる表面処理装置の概略図である。この図1に沿ってクラスターイオンビームを用いた表面クリーニング方法について説明すると、まずCO₂や弗化物あるいは塩化物などの常温で気体状のガスを導入孔(1)を通してガスソース(2)にガス圧力が数気圧になるまで導入する。次いで、導入したガスをガスソース(2)の先端に設けられたノズル(3)から噴射する。この時断熱膨脹によって数百個の原子から成るクラスター、すなわち塊状原子集団あるいは塊状分子集団が形成される。このクラスターをスキマー(4)を通じイオン化部(5)に導く。イオン化部(5)を通過するときそのクラスターの一部はイオン化されクラスターイオンとなる。次いで、このクラスターイオンは加速電極(6)及び基板ホルダー(7)に印加された負の加速電圧によって加速され、基板(8)に衝突する。1個のクラスターは数百個の原子から構成されているので、印加電圧が1kVでもそれぞれの原子は10eV以下の超低速ビームとなって基板に衝突する。

【0009】図2(a)(b)(c)は、この装置のためのノズル(3)を例示したものである。いずれもたとえばガラス製のノズルとすることができる。そして、た

3

たとえばこれらのノズルを、L型ノズル(a)、M型ノズル(b)およびS型ノズル(c)と呼ぶことができる。ノズルの直径($d_1 \sim d_3$)および出口直径($D_1 \sim D_3$)は、各々、0.1mmおよび3mmとなるように設計する。製造したノズル直径の実測値は次の通りであった。

【0010】 $d_1 = 0.18\text{mm}$

$d_2 = 0.15\text{mm}$

$d_3 = 0.12\text{mm}$

また、ノズルの発散部の長さ($l_1 \sim l_3$)は、L型、M型、S型ノズルでそれぞれ3.2mm、1.4mm、1.0mmとした。なお、ノズルの長さや直径は、ガスの種類によって異なり、断熱膨張によってクラスターが形成される寸法にする。また、ノズルの材料はガラス製以外の金属製でもよい。

【0011】図3は、このうちのL型ノズルから噴射したビームの強度分布である。ビームの強度はイオンゲージによって測定した。また、スキマー(4)とノズル(3)との距離は1cmに固定し、ノズル(3)の位置をビームに垂直な方向に変化させてビーム強度を測定した。この図3より、ビームが中心に偏った指向性ビームとなっており、その指向性はガス供給圧力(P_0)の増大とともに大きくなることがわかる。

【0012】図4はL型ノズルを用いて、ガス供給圧力(P_0)を0.4気圧から3.0気圧まで変えて測定した CO_2 ビームの電子線回折パターンの強度分布である。S値は、 $S = (4\pi/\lambda) \sin 2\theta$ の関係を示している。この図4より、ガス供給圧力(P_0)の増大とともに、それぞれのピークは大きくなっていることがわかる。

(111)面からの回折ピークの半値幅とそのピークの位置(回折角度)とからクラスターの大きさ、すなわちサイズが計算できる。その計算結果を示したものが図5である。L型、M型、S型ノズルいずれの場合も、クラスターサイズはガス供給圧力の増大とともに増大していることがわかる。特に、L型ノズルでは、サイズは1000~5000に分布している。

【0013】また、 CO_2 クラスターイオンをSi基板に照射したときの損傷効果を調べるために、このクラスターイオンの加速電圧を変えてSi基板に照射した後、そのSi基板の屈折率をエリブソメータによって測定した。図6は、 CO_2 クラスターおよび CO_2 単分子のイオンをそれぞれ照射したSi基板の屈折率と加速電圧との関係である。 CO_2 単分子の場合、屈折率は加速電圧の増大とともに増加し、イオン照射によって表面が非晶質状態になっていることがわかる。一方、 CO_2 クラスターイオンの照射では、屈折率は加速電圧が4kVまでほとんど一定である。また、その値は未照射のSi基板の値と同程度あり、照射損傷は極めて小さいことがわかる。

【0014】図7は、 CO_2 クラスターイオンおよび単分子イオンを加速電圧 $V_a = 3\text{kV}$ でSi基板に照射し

4

した後、このSi基板をラザフォードバックスキタリング(RBS)法で測定した結果を示したものである。約280チャネル付近のピークの面積から、損傷を受けたSi原子の数は、 CO_2 クラスターイオンの照射の場合、未照射のSi基板のピークの面積と同程度であり、イオン照射による損傷は小さいことがわかる。なお、クラスターの1分子当りの入射エネルギーは約6eVで、単分子1個当りの入射エネルギーの3keVに比べて非常に小さい。

【0015】以上の結果より、クラスターイオンを用いることにより、基板表面への入射エネルギーは表面の原子を変位させるために必要なエネルギーより小さくできるため、基板表面に欠陥は発生しないことがわかる。また、基板表面に吸着した不純物原子や酸化物などの吸着エネルギーは数eV以下であるので、基板表面に吸着した不純物や酸化物はスパッタされて表面から除去される。さらに、FやClなどは化学的に活性であるため、それぞれの原子が持っている運動エネルギーと併せ、加熱しなくても固体表面の酸化物などの除去に有効である。なお、クラスターイオンは、必要であれば、電界や磁界等を用いて質量分離して基板表面に照射してもよい。

【0016】このように、この発明の方法によって固体表面に欠陥のない清浄な表面が低温でも形成できるため、この清浄な表面を用いた単結晶成長が可能となり、さらにはこれらの材料を用いた電子デバイスのモノリシク化にも応用でき、その効果は大きい。また、クラスターの基板への入射エネルギーは自由に制御できるので、たとえば図8に示すように、極く浅い表面表層部へのイオン注入による表面改質も実現できる。さらに、ガスによっては基板表面に堆積させ、低速イオンビームによる化学蒸着(CVD)も実現できる。

【0017】

【発明の効果】この発明により、以上詳しく説明した通り、超低速イオンビームによって表面無損傷クリーニングや、表面表層部イオン注入などの高精度、高精密表面処理が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明のイオンビーム処理装置の一例を示した断面構成図である。

【図2】(a)(b)(c)は、各々、図1の装置のノズルの形状を例示した断面図である。

【図3】 CO_2 ビームの強度分布図である。

【図4】 CO_2 ビームの電子線回折パターンの強度分布図である。

【図5】クラスターサイズと供給ガス圧力との相関図である。

【図6】屈折率と加速電圧との相関図である。

【図7】RBSスペクトル図である。

【図8】クラスターイオンを用いたイオン注入の概要図

5

6

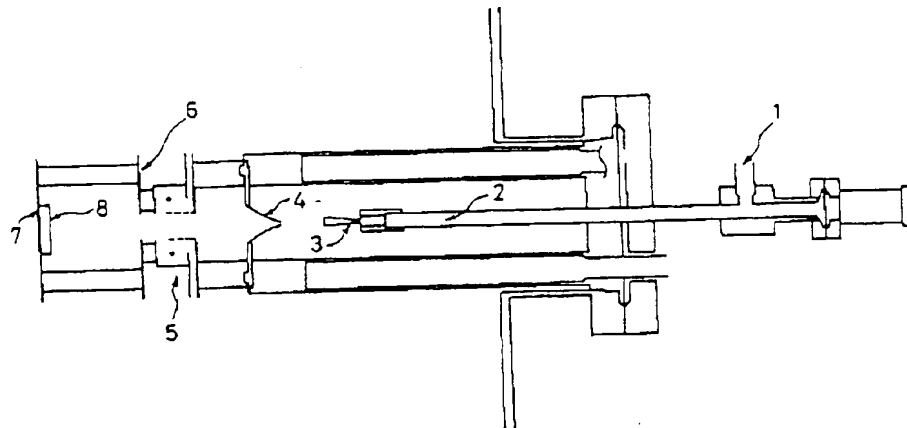
である。

【符号の説明】

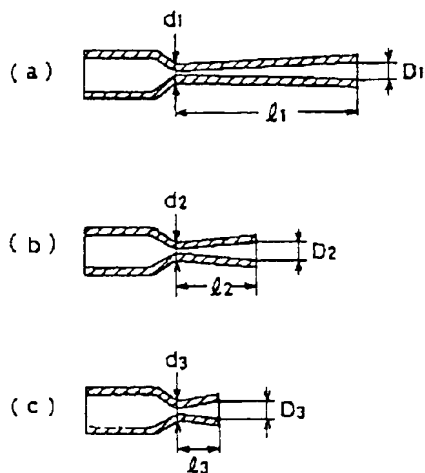
- 1 ガス導入孔
2 ガスソース
3 ノズル

- 4 スキマー
5 イオン化部
6 加速電極
7 基板ホルダー
8 基板

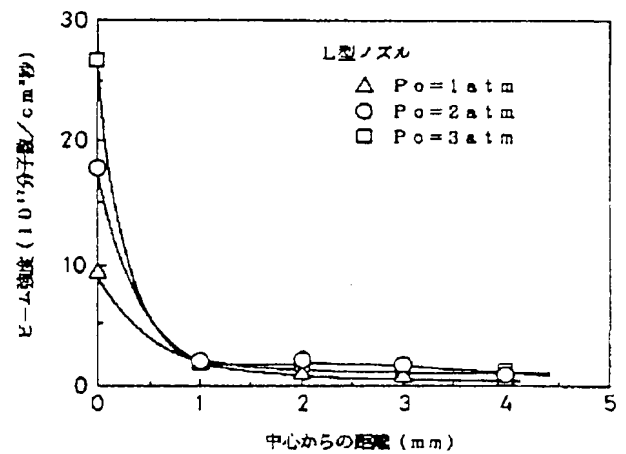
【図1】



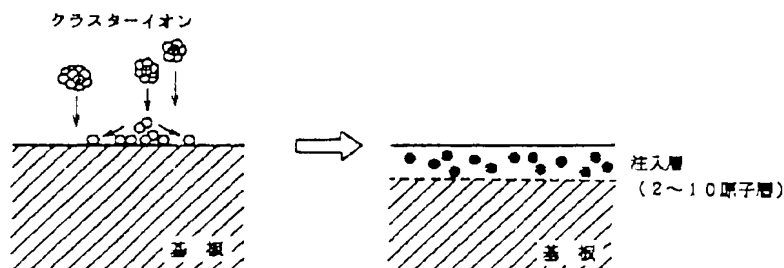
【図2】



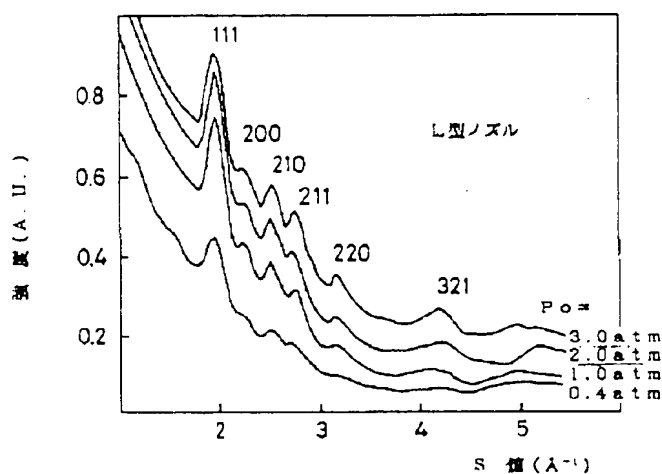
【図3】



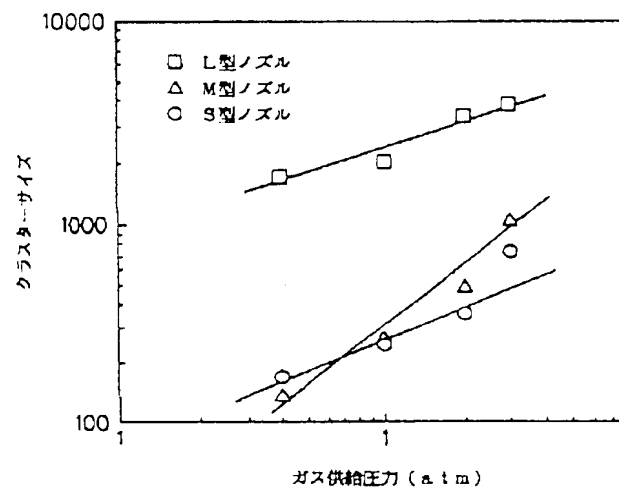
【図8】



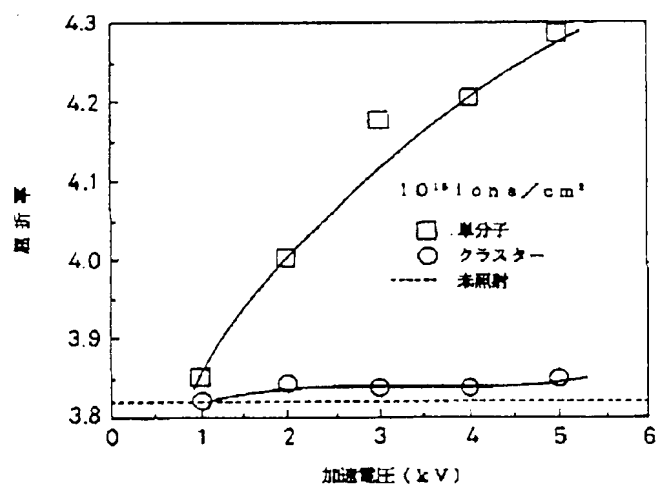
【図4】



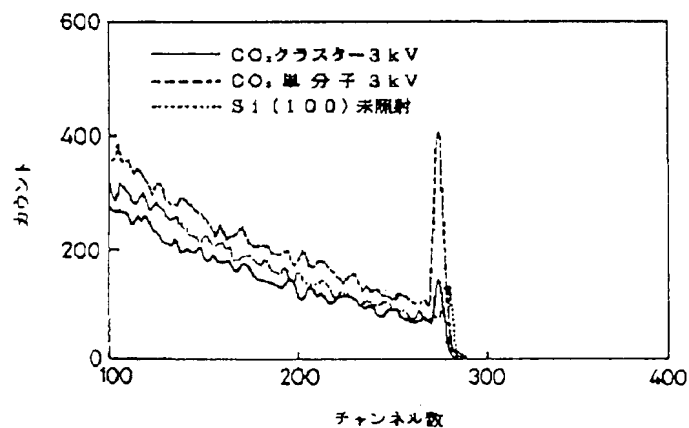
【図5】



【図6】



【図7】



[Designation of Document] SPECIFICATION

[Title of the Invention] SURFACE TREATMENT METHOD WITH
ULTRA-LOW SPEED ION BEAM

[Name of Document] ABSTRACT

[Abstract]

[Constitution] Clusters of agglomerations of atoms or molecules that are gaseous at normal temperature are formed. By showering electrons thereon, ions thereof are generated. The generated ions are accelerated by an accelerating voltage and allowed to bombard a solid surface.

[Effects] Damage-free cleaning of a surface, ion implantation into a very shallow surface portion, CVD and so on can be realized.

[Claims]

[Claim 1] A surface treatment method with an ultra-low speed ion beam, characterized in that a cluster of agglomerations of atoms or molecules that are gaseous at normal temperature is formed, an electron is bombarded against the cluster and thereby an ion is generated, the generated ion is accelerated by an accelerating voltage, and the accelerated ion is bombarded against a solid surface.

[Claim 2] A surface treatment method as set forth in claim 1, wherein a damage free cleaning is applied to cleanse the solid surface.

[Claim 3] A surface treatment method as set forth in claim 1, wherein the ion is implanted into a shallow surface portion of the solid surface.

[Claim 4] A surface treatment method as set forth in any one of claims 1 through 3, wherein the ion is made of the ion cluster.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of the Invention]

The present invention relates to a surface treatment method with an ultra-low speed ion beam. More particularly, the present invention relates to a surface treatment method with an ultra-low speed ion beam, which uses a cluster of a gaseous substance at normal temperature, the method being useful for

cleaning and modifying a surface of a semiconductor device, other electronic device and the like.

[0002]

[Prior Art and its Problems]

So far, various kinds of gas phase reactions have been developed with an intention of applying surface-cleaning on electronic devices such as semiconductors and the like, of modifying a surface by means of ion implantation, or of depositing a thin film and the like. Various methods such as, for instance, sputtering, vacuum deposition, CVD, ion beam deposition and the like have been put into practical use.

[0003]

However, in the case of the existing methods being applied, since it is difficult to avoid unfavorable influences such as damage, deterioration and the like of the solid surface to be treated, there have been problems when higher precision, higher quality electronic devices are fabricated. That is, for instance, there is known a surface cleaning method in which a solid surface is bombarded with an inert gas ion such as Ar ion or the like, impurity atoms and oxide adsorbed on the surface are sputtered, and thereby the solid surface is cleansed. However, in the existing method, since when an incident energy is 100 eV or less, an ion current becomes extremely scarce, an ion beam whose energy is increased up to several kilo electron volts has to be utilized. As a result,

defects may be generated on the solid surface or the Ar may be implanted into the surface and become an impurity atom. That is, there are disadvantages in the existing method such that a clean surface may not be obtained and the like. In addition, when ion bombardment is applied on the solid surface by use of a single atom or molecule ion, the ion is implanted inside of the solid. Accordingly, it has been difficult to modify only a very shallow surface portion.

[0004]

Accordingly, as a basic technology in advancing toward a development of high grade electronics such as ULSIs or the like, a new ion beam technique, in which even by use of the ion beam, the solid surface may be cleansed damage-free, or ions may be implanted into only a very shallow portion of the solid surface, has been strongly desired to realize. The present invention has been carried out in view of the above situations. The present invention intends to provide a new ion beam surface treatment method that can overcome the disadvantages of the existing ion beam technique, enables to perform damage-free surface cleaning on the solid surface, and enables to form an ion-implanted layer only in a very shallow surface portion.

[0005]

[Means for Solving the Problems]

The present invention, as a method for solving the problems,

provides a surface treatment method with an ultra-low speed ion beam, the treatment method being characterized in that a cluster that is made of agglomerations of atoms or molecules of a substance that is gaseous at normal temperature is formed, the cluster is showered with electrons and thereby an ion is generated, the generated ion is accelerated by an accelerating voltage, and the accelerated ion is bombarded onto a solid surface.

[0006]

Furthermore, in a specific mode of the present invention, the solid surface may be cleansed damage-free with the cluster ions, and ions may be implanted into only a very shallow surface portion such as substantially 2 to 10 atomic layers. That is, the present invention is characterized in that as mentioned above, by use of substances that are gaseous at normal temperature, such as, for instance, carbide, oxide, fluoride, chloride, hydride, sulfide, rare gas compound and gaseous mixture thereof mixed with an appropriate mixing ratio, cluster ions of these substances are bombarded onto the solid surface as an ultra-low speed ion beam. In this case, since the cluster is normally made of several hundreds of atoms, even when an input voltage is 1 kV, each atom is bombarded as an ultra-low speed ion beam that is 10 or less eV.

[0007]

In the following, with embodiments, the surface treatment method with an ultra-low speed ion beam of the present invention will be furthermore detailed.

[0008]

[Embodiments]

Fig. 1 of attached drawings is a schematic view of surface treatment apparatus with an ultra-low speed ion beam of the present invention. With reference to Fig. 1, a surface cleaning method with a cluster ion beam will be explained. First, a gas that is gaseous at normal temperature, such as, CO₂, fluoride, or chloride, is introduced into a gas source (2) through a feed port (1) until a gas pressure becomes several atmospheres. Then, the introduced gas is ejected from a nozzle (3) that is disposed at a tip end of the gas source (2). At this time, due to adiabatic expansion, clusters each of which is made of several hundreds of atoms, that is, groups each of which is made of agglomerations of atoms or molecules are formed. The clusters are introduced through a skimmer (4) into an ionizing portion (5). When passing through the ionizing portion (5), the clusters are partially ionized and cluster ions are generated. Next, the cluster ions, after being accelerated by a negative accelerating voltage that is applied to an accelerating electrode (6) and a substrate holder (7), collide against a substrate (8). Since one cluster is made of several hundreds of atoms, even when an

applied voltage is 1 kV, each atom collides against the substrate with an ultra-low speed of 10 eV or less.

[0009]

Figs. 2A through 2C illustrate nozzles (3) for the apparatus. All of these nozzles may be made of glass. These nozzles may be called, for instance, an L type nozzle (A), an M type nozzle (B), and an S type nozzle (C). Diameters (d_1 through d_3) and outlet diameters (D_1 through D_3) of the nozzles are designed so as to be 0.1 mm and 3 mm, respectively. Actual measurements of diameters of manufactured nozzles are as follows.

[0010]

$$d_1 = 0.18 \text{ mm}$$

$$d_2 = 0.15 \text{ mm}$$

$$d_3 = 0.12 \text{ mm}$$

Furthermore, each length of diverging portions of the nozzles (l_1 through l_3) is set at 32 mm for the L type, 14 mm for the M type, and 10 mm for the S type. The length and the diameter of the nozzle are different depending on the kind of a gas and determined at dimensions in which the cluster is formed due to the adiabatic expansion. Furthermore, the nozzle may be made of other materials than glass.

[0011]

Fig. 3 shows intensity distributions of beams ejected from the L type nozzle among these. The intensity of the beam is measured by use of an ionization gauge. In addition, a

distance between the skimmer (4) and the nozzle (3) is fixed at 1 cm, and the nozzle (3) is moved along a direction vertical to the beam, and thereby the beam intensity is measured. From this Fig. 3, it is found that the beam is a directional beam deviated to a center, and its directionality becomes larger as a gas feed pressure (P_0) increases.

[0012]

Fig. 4 shows an intensity distribution of an electron beam diffraction pattern of a CO_2 gas beam when with the L type nozzle, the gas feed pressure (P_0) is varied from 0.4 atmospheres to 3.0 atmospheres and measured. An S value shows the relationship of $S = (4\pi/\lambda)\sin 2\theta$. From this Fig. 4, it is found that as the gas feed pressure (P_0) increases, each peak becomes larger. From a half width value of a diffraction peak from (111) plane and its peak position (diffraction angle), a dimension, that is, a size of the cluster can be calculated. Results of the calculation are shown in Fig. 5. For all cases of the L type, M type and S type, it is found that the cluster size increases as the gas feed pressure increases. In particular, in the case of the L type nozzle, the sizes distribute in the range of from 1000 to 5000.

[0013]

In addition, in order to investigate damage caused when CO_2 cluster ions are bombarded against a Si substrate, after the cluster ions are varied in the accelerating voltage thereof

and bombarded against the Si substrate, the diffractive index of the Si substrate is measured by use of an ellipsometer. Fig. 6 shows relationship between refractive index of the Si substrate and accelerating voltage measured after the CO₂ cluster ions and CO₂ mono-molecule ions, respectively, are bombarded against the Si substrates. It is found that in the case of the CO₂ mono-molecules, the refractive index increases as the accelerating voltage is increased, that is, as a result of ion bombardment the surface is rendered amorphous. On the other hand, in the case of the CO₂ cluster ion bombardment, the refractive index is almost the same up to the accelerating voltage of 4 kV. Furthermore, it is found that the value of the refractive index is substantially the same magnitude as that of an un-bombarded Si substrate, that is, the bombardment damage is extremely small.

[0014]

Fig. 7 shows measurements when after the CO₂ cluster ions and mono-molecule ions are bombarded against Si substrates at an accelerating voltage $V_a=3$ kV, the Si substrates are measured by means of Rutherford Backscattering Method (RBS). From areas of peaks in the neighborhood of substantially 280-channel, it is found that the number of damaged Si atoms in the case of the CO₂ cluster ion bombardment is substantially the same as an area of the peak of the un-bombarded Si substrate, that is, the damage due to the ion bombardment is

small. An incident energy a molecule of the cluster is substantially 6 eV and is very small in comparison with 3 keV a mono-molecule.

[0015]

From the aforementioned results, it is found that when the cluster ions are used, since the incident energy onto the substrate surface may be made smaller than an energy necessary to shift surface atoms, the defects are not generated on the substrate surface. Furthermore, since the absorption energy of impurity atoms and oxide adsorbed on the substrate surface is several electron volts or less, the impurities and oxide adsorbed on the substrate surface may be sputtered and removed out of the surface. Still furthermore, since fluorine and chlorine are chemically active, when combined together with kinetic energy that each atom has, without heating, the oxide or the like on the solid surface may be effectively removed. As needs arise, after mass separation is performed by use of an electric field, a magnetic field or the like, the cluster ions may be bombarded against the substrate surface.

[0016]

Thus, according to the method of the present invention, a defect-free and clean surface can be formed on a solid surface even at low temperatures. Accordingly, since with this clean surface a single crystal can be grown, and with the materials an electronic device can be formed in a monolithic form, its

advantageous effects are large. In addition, since an incident energy of a cluster onto the substrate can be freely controlled, as shown in, for instance, Fig. 8, by implanting ions into a very shallow surface portion, surface modification may be realized. Furthermore, since according to a gas kind, it can be deposited on the substrate surface, chemical vapor deposition (CVD) due to the low speed ion beam may be realized.

[0017]

[Effect of the Invention]

According to the present invention, as above explained in detail, with an ultra-low speed ion beam, damage-free surface cleaning and high accuracy/high precision surface treatment such as ion implantation into a shallow surface portion can be realized.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1]

Fig. 1 is a sectional block diagram showing an example of ion beam treatment apparatus of the present invention.

[Fig. 2]

Each of Figs. A through C is a sectional view illustrating a shape of a nozzle of the ion beam treatment apparatus shown in Fig. 1.

[Fig. 3]

Fig. 3 is a diagram showing an intensity distribution of

a CO₂ beam.

[Fig. 4]

Fig. 4 is a diagram showing an intensity distribution of an electron beam diffraction pattern of the CO₂ beam.

[Fig. 5]

Fig. 5 is a correlation diagram showing relationship between cluster size and feed gas pressure.

[Fig. 6]

Fig. 6 is a correlation diagram between refractive index and accelerating voltage.

[Fig. 7]

Fig. 7 is a diagram showing RBS spectra.

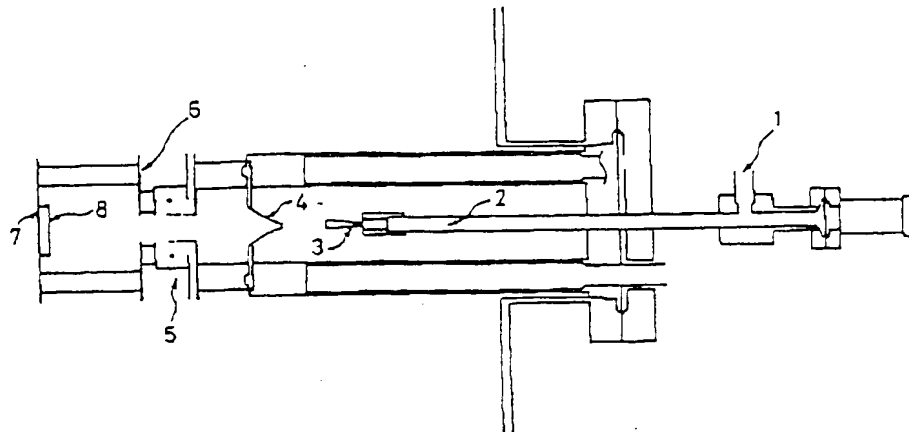
[Fig. 8]

Fig. 8 outlines an ion implantation process by use of ion cluster ions.

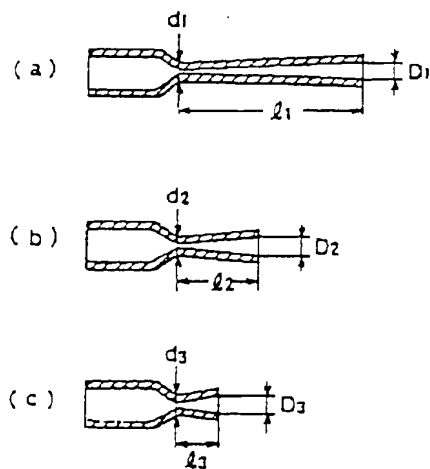
[Description of the Reference Numerals and Signs]

- 1 --- gas feed port
- 2 --- gas source
- 3 --- nozzle
- 4 --- skimmer
- 5 --- ionizing portion
- 6 --- accelerating electrode
- 7 --- substrate holder
- 8 --- substrate

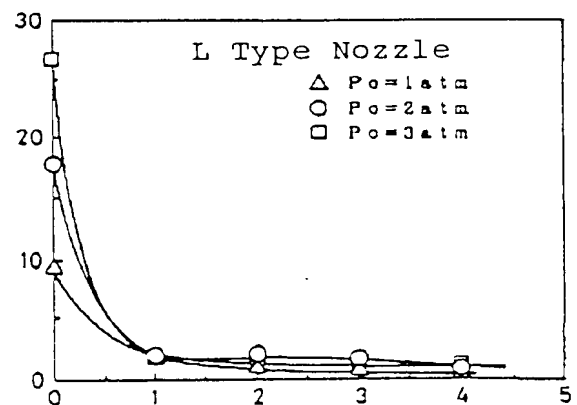
[Fig. 1]



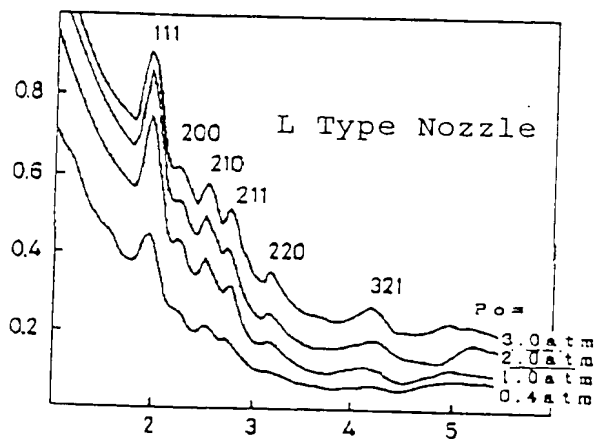
[Fig. 2]



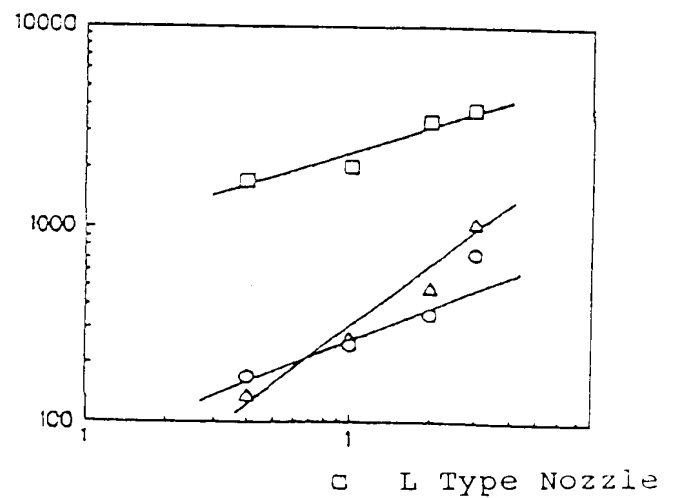
[Fig. 3]

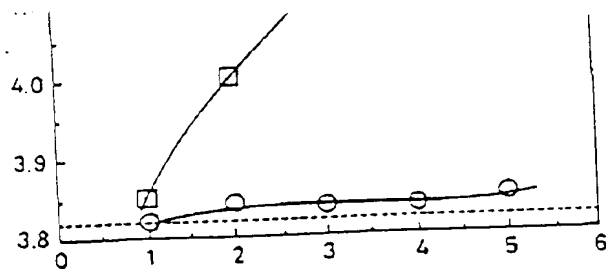


[Fig. 4]

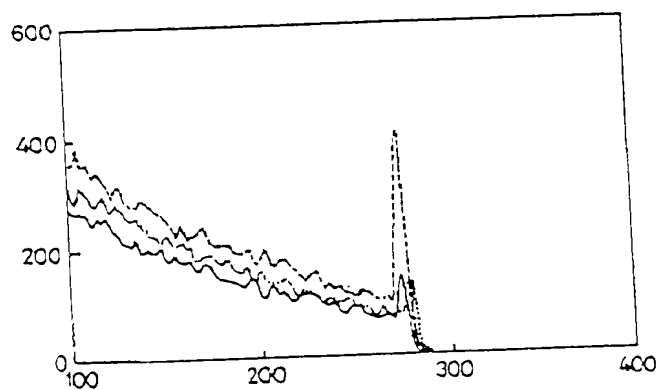


[Fig. 5]

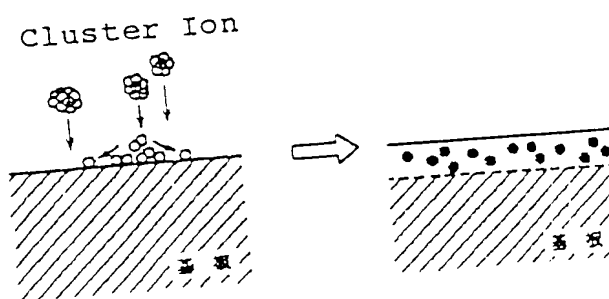




[Fig. 7]



[Fig. 8]



Injection Layer (2 to 10 atomic layers)